

JP60137906

Publication Title:

WATER-BASED RESIN COMPOSITION

Abstract:

Abstract of JP60137906

PURPOSE:To composition that is obtained by emulsion polymerization of a mixture composed of a specific vinyl monomer, a carboxyl-containing vinyl monomer, other vinyl monomers and a chain-transfer reagent in a specific proportion, thus being suitably used as a coating or ink binder, because of its high heat resistance. **CONSTITUTION:**The objective composition is obtained by emulsion polymerization of a monomer mixture composed of (A) 3-20, preferably 5-15pts.wt. of a vinyl monomer bearing 2 or more polymerizable double bonds in the molecule such as ethylene glycol dimethacrylate, (B) 1-20, preferably 5-15pts.wt. of a carboxyl-containing vinyl monomer such as (meth)acrylic acid, and (C) 10-90, preferably 30-60pts.wt. of other copolymerizable vinyl monomers such as methyl methacrylate in the presence of (D) 0.1-5, preferably 1-3wt% of a chain transfer reagent such as 2-mercaptoethanol and a radical polymerization initiator. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-137906

⑤ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和60年(1985)7月22日
C 08 F 2/22 7102-4J
// C 09 D 11/10 1 0 1 7342-4J
審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 水性樹脂組成物

⑮ 特 願 昭58-244586

⑯ 出 願 昭58(1983)12月27日

⑰ 発 明 者 勝 屋 敦 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑱ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称 水性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 分子内に重合性二重結合を2個以上有するビニルモノマー(A)3~20重量部、カルボキシル基含有ビニルモノマー(B)1~20重量部および他の共重合可能なビニルモノマー(C)10~90重量部を、上記ビニルモノマーの合計量に対し0.1~5重量%の連鎖移動剤、ラジカル重合開始剤および乳化剤の存在下に乳化重合してなる水性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はコーティング剤もしくは印刷インキのバインダーとして有用な水性樹脂組成物に関し、特に耐熱性を要求される段ボールのプレプリント方式用の水性印刷インキ用バインダーもしくはその水性オーバーコーティング用ワニスとして有用な水性樹脂組成物に関する。

近年、段ボールの美観化、生産の合理化および効率化が進められつつあり、その中で、段ボールのコーゲート加工前にライナー紙に印刷を行うプレプリント方式が注目を集めている。従来、この

プレプリント用の水性インキ用バインダーあるいは水性コーティング用ワニスとしては、セラック、ロジン変性マレイン酸等の天然または変性樹脂、あるいはアクリル酸系、スチレン/マレイン酸系、スチレン系などの合成樹脂のエマルジョンなどがある。

しかしながら、上記エマルジョンを用いたインキもしくはオーバーコーティング剤は、耐熱性が不十分のため、段ボールのコーゲート加工時に印刷物もしくはコーティング物が剝離もしくは汚れたりする。また、コーゲート加工後も乾燥皮膜が硬く、造膜性に劣るため、耐摩擦性が劣るなどの欠点を有している。そのため、さらに種々のワックスや滑剤を添加して、印刷面の摩擦抵抗を小さくして、耐摩擦性を向上する試みもされた。しかし、多量にワックスを添加すると、印刷面が滑り易くなり、輸送時などでの荷くずれ、充填作業でのトラブルを生じ、耐摩擦性と耐熱性、滑り止めの効果を同時に満足できなかった。また、スチレンを多く含んだエマルジョンは、コーゲート加工に耐える耐熱性を有するが、造膜性に劣り、光沢が不十分であり、このスチレン系エマルジョンの

造膜性改善の目的で可塑剤を使用すると耐熱性を低下させ、コルゲート加工に耐えられないなどの問題点があった。

本発明者は、上記した問題点を改良すべく鋭意研究を重ねた結果、架橋型ビニルモノマーと連鎖移動剤、ビニルモノマーの選択によって、段ボールのコルゲート加工に耐える程の耐熱性を有する他、光沢、滑り性、耐摩擦性、耐水性、耐油性が優れ、かつ凝集物が少なく印刷適性を有する水性樹脂組成物を得ることができるとの知見を得、本発明に至った。

本発明に使用する、分子内に重合性二重結合を2個以上もつビニルモノマー(A)としては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキシルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレ

ル(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、アクリルアミド、塩化ビニル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられ、共重合体中体中に2種以上含有されてもよい。

これらのモノマーは10~90重量部の範囲で使用されるが、より好ましくは30~60重量部の範囲とするのがよい。

連鎖移動剤としては、例えば、2-メルカプトエタノール、ドデシルメルカプトン、ベンゼンチオエタノール、メルカプトコハク酸、ブチルメルカプトン、ラウリルメルカプトンなどが挙げられる。この連鎖移動剤は、上記ビニルモノマーの合計量に対して、0.1~5重量%の範囲であるが、より好ましくは1~3重量%の範囲が好ましい。使用量が0.1重量%未満では、エマルジョン合成時に凝集物が発生し易くなる他、エマルジョンの流動性が低下し、印刷時にインキの転移不良を生じ、良好な印刷物が得られない。使用量が5重量%を超えると分子量の低下を招き塗膜の耐熱性を低下させるばかりか、臭気においても良い結果は得られない。

ート、ジビニルベンゼンなどが挙げられ、3~20重量部好ましくは5~15重量部の範囲で使用される。上記所定量のモノマーが耐熱性、耐摩擦性に効果を発揮し、使用量が5重量部未満では架橋密度が低くなるために、耐熱性が不十分になり、段ボールのコルゲート加工に耐えられない。使用量が20重量部を超えるとエマルジョンの合成時に凝集物が発生し易くなり、その凝集物が印刷適性を低下させ、また造膜性が低下し耐摩擦性が不良になる傾向がある。

カルボキシル基含有ビニルモノマー(B)としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸などが挙げられ、1~20重量部好ましくは5~15重量部の範囲で使用される。使用量が、1重量部未満では得られた分散体の安定性が悪いばかりか、塗膜の硬度が低下し、耐摩擦性が劣るので好ましくない。使用量が20重量部を超えると、耐水性を低下させる。

他の共重合可能なビニルモノマー(C)としては(メタ)アクリル酸エステル例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシ

本発明の水性樹脂組成物を製造するには、各ビニルモノマー(A)、(B)、(C)および連鎖移動剤を、所定割合用いて、乳化重合させる。その乳化重合においては適当な乳化剤および重合開始剤が使用される。

乳化剤としては、例えば高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルサルフェート塩、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルサルフェード塩などの陰イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、エチレンオキサイドプロピレンオキサイドブロックコポリマー、ソルビタン誘導体などの非イオン性界面活性剤が使用される。

重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、ベンジルパーオキサイド、第3級ブチルハイドロパーオキサイド、過酸化水素、クメンパーオキサイドなどの過酸化化合物、アゾビスイソプロピロニトリルなどが用いられる。特に水溶性開始剤およびレドックス型開始剤が好ましい。

得られた水系分散体は通常少なくとも部分中和される。中和に用いる塩基物質としては、アンモニア、あるいはジメチルエタノールアミン、モルホリンなどのアミンが挙げられ、耐水性、耐熱性の点から、揮発性の塩基、特にアンモニアが好ましい。

また、本発明に係る水性樹脂組成物は目的に応じて各種添加剤を更に添加して使用される。例えば、印刷適性あるいはコーティング適性改良のためのアルコール類、消泡剤、顔料などの着色剤、充填剤などが用いられる。

以下本発明を実施例によってより詳細に説明するが、これらのみに限定されるものではない。

実施例 1

攪拌機、還流冷却機、温度計を備えた反応容器にイオン交換水30重量部、エマール10パウダー（花王石鹼製、アニオン系界面活性剤）1.5重量部およびラウリルメルカプタン2.0重量部を仕込み、窒素置換後、70℃に昇温し、過硫酸アンモニウム0.5重量部を加えて下記組成物：

スチレン	35重量部
n-ブチルアクリレート	44 "

実施例1のエマール10パウダーに代えて、リボノックスNC2Y（ライオン油脂製、ノニオン系界面活性剤）5重量部を用い、下記組成：

スチレン	10重量部
n-ブチルメタクリレート	68 "
ネオペンチルグリコールジメタクリレート	7 "
アクリル酸	15 "

のモノマー混合物を用いて、実施例1と同様の手段で乳化重合を行い、中和して、不揮発分40重量％、粘度340 cps の水性樹脂組成物を得た。

比較例 1

実施例1における連鎖移動剤（ラウリルメルカプタン）を使用せずに下記組成：

スチレン	30重量部
n-ブチルアクリレート	44 "
トリメチロールプロパン	6 "
トリメタクリレート	

メタクリル酸 20 " のモノマー混合物を用いて、実施例1と同様の手段で乳化重合を行い、中和して、不揮発分40重量％、粘度540 cps の水性樹脂組成物を得た。

1. 6-ヘキシルグリコールジメタクリレート

16 "	
メタクリル酸	5 "

のモノマー混合物を反応温度を約70℃に保ちつつ、2時間で滴下し乳化重合を行った。滴下終了後約80℃で2時間熟成させ、アンモニア水を添加してPH7.5とし、不揮発分40重量％、粘度230 cps の共重合体水性樹脂組成物を得た。

実施例 2

実施例1のラウリルメルカプタン2.0重量部に代えて、ドデシルメルカプタン3重量部を用い、単量体組成として下記組成：

スチレン	10重量部
メチルメタクリレート	16 "
2-エチルヘキシルアクリレート	50 "
トリメチロールプロパントリメタクリレート	12 "
イタコン酸	12 "

のモノマー混合物を用いて、実施例1と同様の手段で乳化重合を行い、中和して、不揮発分40重量％、粘度420 cps の水性樹脂組成物を得た。

実施例 3

比較例 2

実施例1において、下記組成：

スチレン	58重量部
2-エチルヘキシルアクリレート	30 "
エチレングリコールジメタクリレート	2 "
アクリル酸	10 "

のモノマー混合物を用いて、実施例1と同様の手段で乳化重合を行い、中和して、不揮発分40重量％、粘度170 cps の水性樹脂組成物を得た。

比較例 3

実施例1において、ラウリルメルカプタン2重量部に代えて2-メルカプトエタノール2重量部を用い、下記組成：

メタクリル酸メチル	13重量部
n-ブチルアクリレート	60 "
エチレングリコールジメタクリレート	25 "
メタクリル酸	2 "

のモノマー混合物を用いて、実施例1と同様の手段で乳化重合を行い、中和して、不揮発分40重量％、粘度60 cps の水性樹脂組成物を得た。

実施例 4

次に、上記実施例および比較例で得られた水性

樹脂分散体凝集物の発生度を見るために、合成したエマルジョンをガラス板に塗布し、その凝集物の発生度を目視で評定し、その結果を表1に示す。

実施例 5

また、各水性樹脂分散体を、水：イソプロピルアルコール＝3：1（容量比）の混合溶剤にてザーンカップ#3で25秒（25℃）になるよう調整したワニスを、コート紙にアニロックスローラーにて塗布（乾燥膜厚約2μ）、乾燥後、光沢、耐摩擦性、耐水摩擦性、耐熱性、スリップ角度を下記のようにして測定した。試験結果を表1に示す。

表1中の評価は、5……優、4……やや優、3……良、2……やや不良、1……不良で示す。

- ・光沢……コート紙に塗布したものを目視で判定する。
- ・耐摩擦性……学振型耐摩擦試験機を用いて、500gの荷重1000回の条件で塗布物を摩擦する。
- ・耐水摩擦性……綿布に水を含ませ、耐摩擦性試験と同様にして、200gの荷重100回の条件で行う。

耐熱性……塗布面とアルミ箔を合わせ、ヒートシーラーにて200℃で3Kg/cm²、3秒間の条件でヒートシールを行い、塗布面の変化を見る。
スリップ角度……滑り角度測定機（東洋精機御製）を用いて、滑り角度を測定する。

実施例 6

また、各水性樹脂分散体を用い、下記処方でボールミルで12時間練肉後、更に各ワニス30重量部および水23重量部を添加し、水：イソプロピルアルコール＝3：1（容量比）の混合溶剤にてザーンカップ#3で25秒（25℃）になるよう調整したインキを、コート紙にアニロックスローラーを用いてフレキソ印刷（乾燥膜厚約2μ）、乾燥後、光沢、耐摩擦性、耐水摩擦性、耐熱性、スリップ角度を下記のようにして測定した結果、表1と同様の傾向が観察され、本発明の水性樹脂分散体の優秀性がインキについても確認された。

処方

ワニス	50重量部
銅フタロシアニン顔料	15重量部
イソプロパノール	2重量部
水	33重量部

表 1

ワニス	光沢	耐摩擦性	耐水摩擦性	耐熱性	スリップ角度	凝集物の発生度
実施例1	5	4	5	5	27℃	5
実施例2	5	5	4	5	25℃	5
実施例3	5	5	4	4	30℃	5
比較例1	2	2	2	4	17℃	1
比較例2	3	3	3	1	16℃	4
比較例3	3	2	4	5	19℃	3

手 続 補 正 書 (方 式)

昭和59年 4月20日

特 許 庁 長 官 殿

1. 事件の表示 昭和58年特許願第244586号

2. 発明の名称 水性樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区京橋二丁目3番13号

名 称 東洋インキ製造株式会社

代表者 永島陸郎



4. 補正命令の日付

昭和59年3月7日(発送日 昭和59年 3月27日)

5. 補正の対象

明 細 書 全 文

6. 補正の内容

別紙のとおり

